# Studien

über die

# Additionsfähigkeit des Diazomethans

## an Körper mit Aethylenbindung.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

**Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen**

vorgelegt

von

**Emil Burkard**

aus Rottweil a/N.

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL

**Tübingen.**

Verlag von Franz Pietzcker.

1900.

Von der Fakultät angenommen den 30. Juli 1900.

Druck von Otto Riecker's Buchdruckerei in Tübingen.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

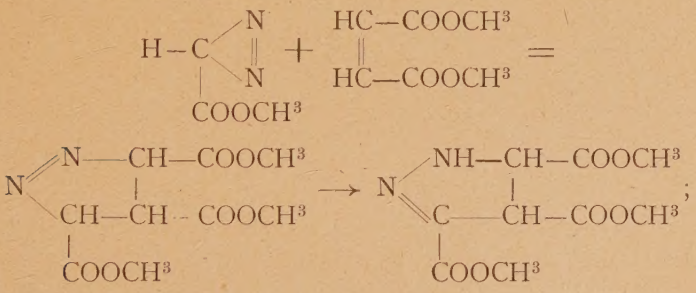
Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann, für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, welche derselbe meinen Arbeiten angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Nachdem im Jahre 1883 von Curtius die erste Diazoverbindung der aliphatischen Reihe, der Diazoessigester [1]) entdeckt worden war, gelang es bekanntlich 1894 H. von Pechmann [2]), die ersten Diazoparaffine darzustellen, von welchen der einfachste Vertreter, das Diazomethan, am leichtesten zugänglich ist und bis jetzt ausführlich untersucht wurde. — In seinem Verhalten zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Diazoessigester.

Von praktischer Bedeutung sind namentlich zwei Reaktionen, nämlich die Methylierung von Säuren und ähnlichen Substanzen durch Diazomethan, und seine Additionsfähigkeit an zahlreiche Verbindungen mit doppelter und dreifacher Bindung.

Letztere Reaktion ist bekanntlich von E. Buchner [3]) schon früher beim Diazoessigester entdeckt worden. Durch Anlagerung dieses Esters an Körper mit Aethylenbindung entstehen hydrierte Pyrazolderivate, so z. B. aus Fumarester der Dihydropyrazol-3, 4, 5-tricarbonsäuremethylester, nach der Gleichung:



[1]) Journal f. prakt. Chemie 38, 396,
[2]) Berichte 27, 651 und 28, 855.
[3]) Annalen 273, 222.

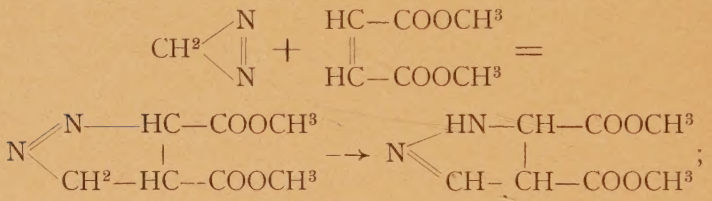
letzterer lässt sich durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen glatt in Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonsäureester überführen.

E. Buchner hat nachgewiesen [1]), dass diese Reaktion als eine allgemeine gelten darf, indem er zeigte, dass auch die Ester der Acrylsäure, Maleïnsäure, Aconitsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Zimmtsäure etc. in demselben Sinne reagieren.

Das Diazomethan ist bisher untersucht worden bezüglich seiner Additionsfähigkeit an folgende Körper:

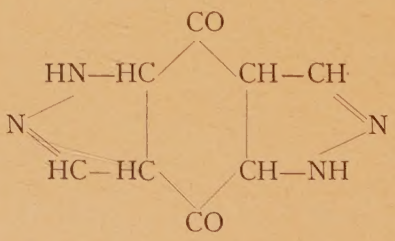
1. Fumarester, als Vertreter der Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung.

Die Reaktion verläuft dabei nach dem Schema [2]):



Der entstandene Pyrazolindicarbonsäureester kann durch Einfluss von Oxydationsmitteln, durch Wasserstoffverlust, glatt in Pyrazoldicarbonsäureester übergehen.

2. Chinone; Benzochinon [3]) lagert dabei 2 Moleküle Diazomethan an unter Bildung von Diketotetrahydrobenzodipyrazol (Diketobenzodisdihydropyrazol),

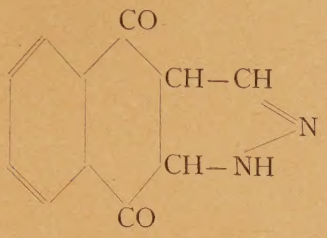


[1]) Annalen 273, 223.

[2]) Berichte 27, 1890.

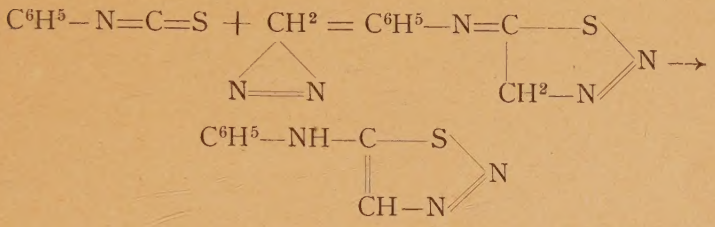
[3]) Berichte 32, 2292 und Eug. Seel, Inaug.-Dissert., Tüb. 1899. »Beiträge zur Kenntniss des Diazomethans.«

während α-Naphtochinon sich mit nur 1 Molekül Diazomethan zu Diketodihydronaphtopyrazol:



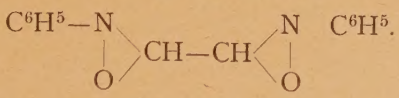
vereinigt.

3. Phenylsenföl [1]), an dessen doppelte Kohlenstoff-Schwefelbindung sich Diazomethan nach der Gleichung



anlagert, unter Bildung von Phenylamidothiobiazol.

4. Aromatische Nitroso- und Nitrokörper; Nitrosobenzol und seine Homologen liefern dabei unter komplizierter Reaktion einen N. Glyoximäther [2]), z. B. Nitrosobenzol den Glyoxim-N-phenyläther:

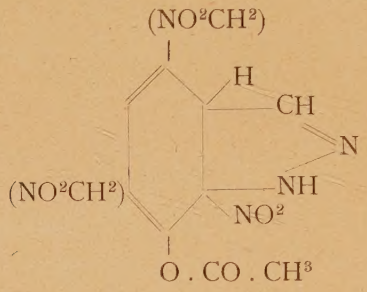


Trinitrobenzol und seine Homologen, ferner namentlich Pikrylacetat [3]) liefern unter Reaktion mit mehreren Mole-

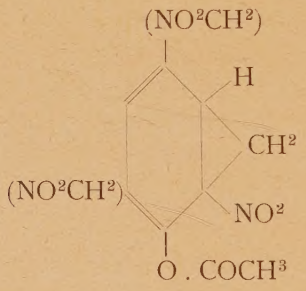
---

[1]) Berichte 29, 2558.
[2]) Berichte 30, 2871.
[3]) Berichte 33, 627.

külen Diazomethan komplizierte Verbindungen, wie Pyrazolindimethylenpikrylacetat:




und Trimethylenpikrylacetat:



Zweck vorliegender Arbeit war es, die Additionsfähigkeit des Diazomethans an Körper mit Aethylenbindung auf ihre Allgemeinheit, und ferner daraufhin zu untersuchen, ob die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Natur der ungesättigten Körper beeinflusst wird.

Es wurden in Untersuchung gezogen: Aethylen, ferner Allylalkohol und Acroleïn, und weiterhin eine grosse Anzahl von ungesättigten Säuremethylestern, und zwar die Ester der 1 basischer Säuren:

Acrylsäure, Croton- und Isocrotonsäure, Zimmtsäure;

von Estern 2 basischer Säuren:

Maleïnsäure, Citracon- und Mesaconsäure, Itaconsäure, Glutaconsäure, Hydromuconsäure,

und als Vertreter von Säuren mit 2 Doppelbindungen Muconsäure;

endlich von Estern 3 basischer Säuren:

Aconitsäure.

Alle die genannten Verbindungen reagieren nach dem Mechanismus des Fumarsäureesters mit Diazomethan unter Bildung von Pyrazolinderivaten, jedoch mit verschiedener Geschwindigkeit, wie auf Grund qualitativer Versuche festgestellt worden ist.

Quantitative Versuche sind noch nicht ausgeführt worden.

Die Reaktion verläuft bei Aethylen ausserordentlich träge; weniger langsam bei Allylalkohol, rascher bei Acroleïn, sowie bei den genannten Säureestern.

Bei den letzteren wird die Reaktion beschleunigt 1. durch das Heranrücken der Carboxyle an die doppelte Bindung, und 2. durch die Zahl der Carboxyle, welche an den Aethylen-

kohlenstoffen haften. — Es reagieren daher am langsamsten die Hydromuconsäure, rascher Glutaconsäure sowie Acrylsäure und die Crotonsäuren, noch schneller die Homologen der Fumar- und Maleïnsäure, fast augenblicklich diese letzteren selbst.

Aconitsäure, sowie Zimmtsäure und Muconsäure nahmen das Diazomethan ebenfalls sehr schnell auf, und zwar die Muconsäure 2 Moleküle davon.

# Methoden.

Die Addition von Diazomethan an die genannten, ungesättigten Verbindungen wurde nach der üblichen Methode in der Art ausgeführt, dass die ätherische Lösung der letzteren — seltener die feingepulverte Substanz — bei niederer Temperatur (zwischen $0^0$—$15^0$) in die berechnete Menge ätherischen Diazomethans eingetragen wurde. Das Gemenge blieb stehen, bis die Farbe des Diazomethans verschwunden war, was entweder sofort, oder unter Umständen erst nach 24 Stunden eintrat. Das Additionsprodukt hinterblieb nach Entfernung des Aethers.

Da die meisten der so gewonnenen Pyrazolincarbonsäureester weder destilliert werden [1]), noch in krystallisierter Form gewonnen werden können, so wurden sie in der Regel ohne weiteres in Chloroform- oder Aetherlösung mit Brom oxydiert.

Die dadurch gebildeten Pyrazolcarbonsäureesteer krystallisierten dann entweder selbst, oder konnten durch Kochen mit Salzsäure in kristallisierte Säuren übergeführt werden.

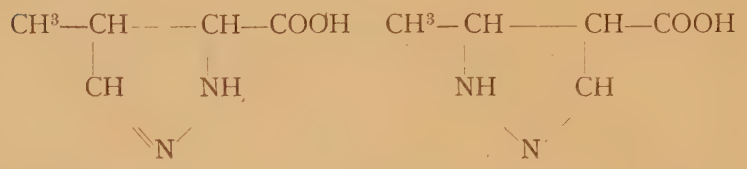
Die Untersuchung hat einige Resultate von allgemeinerem Interesse ergeben.

Während symmetrische Aethylenverbindungen, wie das Aethylen selbst, die Fumarsäure, Hydromuconsäure etc. sich natürlich nur in einerlei Weise an Diazomethan addieren können, sind dafür bei unsymmetrischen Aethylenverbindungen, wie z. B. Crotonsäure, zwei Möglichkeiten vorhanden, indem das Kohlenstoffatom des Diazomethans einmal an das mit dem Alkyl verbundenen Kohlenstoffatom der Aethylengruppe,

[1]) Ed. Buchner, Annal. 273, 216.

das andere Mal an dasjenige Kohlenstoffatom, an dem die Carboxylgruppe haftet, sich anlagert.

Den beiden möglichen Verbindungen entsprechen die Formeln:



Da sowohl bei den Crotonsäuren, als auch bei anderen unsymmetrischen Aethylenderivaten immer nur ein einziges Additionsprodukt erhalten wurde, so geht daraus hervor, dass die Addition immer in einerlei Weise erfolgt. — Eine allgemeine Regel über die Art und Weise der Addition konnte nicht beobachtet werden.

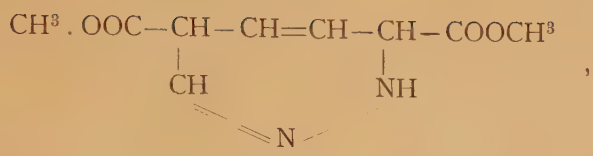
Die Thatsache, dass Fumar- und Maleïnsäure identische Additionsprodukte liefern, zeigt, dass stereoisomer verschiedene Körper identische Additionsprodukte ergeben.

Auch E. Buchner [1]) hält es für »nahezu gewiss,« dass die Additionsprodukte von Fumar- und Maleïnester mit Diazoessigester identisch sind.

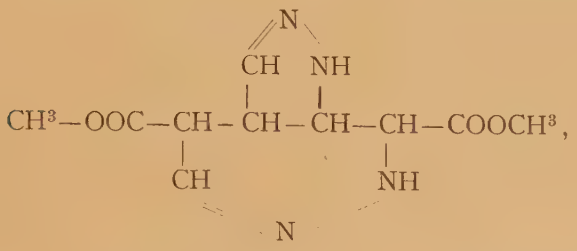
Das unten geschilderte Verhalten der beiden Crotonsäuren zwingt zu dem Schlusse, dass ihre Verschiedenheit auf Stereoisomerie beruht, was bekanntlich noch nicht allseitig anerkannt ist.

Die Muconsäure liefert nach Rupe [2]) bei Addition 2er Wasserstoffatome $\alpha\beta,\gamma$-Hydromuconsäure, und analog sollen sich nach Thiele [3]) alle Verbindungen mit zwei benachbarten Doppelbindungen verhalten. Es war deshalb von Interesse, festzustellen, ob die Muconsäure bei der Aufnahme von Diazomethan sich analog verhält unter Bildung eines 7er Ringes von der Formel:

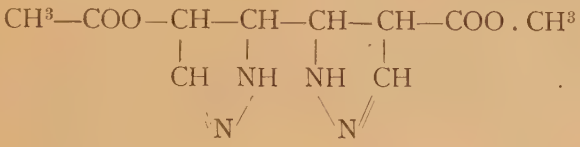
[1]) Annal 273, 245.
[2]) l. c. 256, 23.
[3]) l. c. 306, 101.



welcher an seiner Kohlenstoff-Doppelbindung eventuell noch ein zweites Molekül Diazomethan aufnehmen kann unter Bildung von:



oder, ob ein Dipyrazolderivat entsteht, welchem 4 Formeln zukommen können, darunter z. B. folgende:



Die Analyse hat ergeben, dass 2 Moleküle Diazomethan addiert wurden. Leider gestatten die gemachten Beobachtungen keine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten, doch scheint mir bei der geringen Neigung zur Bildung eines 7er Ringes, die letztere wahrscheinlicher zu sein.

Die Untersuchung der Itacon-, Citracon- und Aconitsäure-Additionsprodukte führte zu der Schlussfolgerung, dass die Existenz sogenannter Isopyrazolderivate äusserst unwahrscheinlich ist.

## Pyrazolin aus Aethylen.

H. von Pechmann [1]) giebt an, dass Diazomethan ohne bemerkenswerte Einwirkung auf Aethylen zu sein scheint.

Da der betreffende Versuch nur im Kleinen ausgeführt worden war, so wiederholte ich denselben in grösserem Massstab, wobei ich die beiden Addenten unter Druck auf einander einwirken liess. — Ich beobachtete dabei die Entstehung eines wasserlöslichen, stickstoffhaltigen Oeles, welches freilich nur in so geringer Menge entstanden war, dass eine genauere Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte. Der Körper besass jedoch den charakteristischen Geruch und zeigte die Fichtenspahnreaktion des Pyrazolins.

Ueber eine ätherische Lösung von 1 gr Diazomethan, welche sich in einem ca 120 ccm grossen, starkwandigen Glase befand, wurde solange Aethylen geleitet, bis alle Luft verdrängt war. Hierauf wurde das Glas durch einen, mit Gaszuleitungsrohr versehenen, gutschliessenden Stopfen verschlossen, dessen Rohr kurz über dem Flüssigkeitsniveau endete. Aus einer ca 500 ccm fassenden, gutverschlossenen, mit Aethylen gefüllten Flasche, deren Stopfen ein langes Trichterrohr und ein mit Glashahn versehenes Gasentbindungsrohr trug, wurde durch Nachgiessen von Quecksilber allmählich alles Aethylen in die kleine Flasche hinübergedrückt. Der auf der Reaktionsflüssigkeit lastende Druck schwankte zwischen 20 und 50 cm.

Nachdem alsdann der Glashahn geschlossen worden, konnte das Quecksilber entleert und die Flasche von neuem mit Aethylen gefüllt werden, ohne dass der Druck über der Reaktionsflüssigkeit verändert worden wäre.

Nach dem Wiederöffnen des Hahn's wurde durch Nachgiessen von Quecksilber die neue Menge Aethylen in die kleine Flasche hinübergedrückt. Dies wurde im Laufe von

[1]) Berichte 28, 860.

3 Tagen ca 5—6mal wiederholt und so ca 2,5—3 Liter Aethylen über der Diazomethanlösung comprimiert.

Durch öfteres Umschütteln des Glases wurde das Gas mit der ätherischen Flüssigkeit in engere Berührung gebracht. Nach ca 8tägigem Stehen unter diesem Druck war die gelbe Farbe der Diazomethanlösung ziemlich verschwunden. Der Aether wurde deshalb vorsichtig langsam abdestilliert, damit nicht allzuviel des Reaktionsproduktes mit demselben übergieng, und die noch etwas Aether haltende, restierende Flüssigkeit aus einem kleinen Kölbchen fraktioniert.

Von 50° an wurde aufgefangen und bei 110° etwa war alles überdestilliert. Das Destillat war eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und betrug etwa 0,8—1 gr.

Die Flüssigkeit war mit Wasser klar mischbar; aus der schwach salzsauren Lösung schieden sich im Vacuum-Exsiccator farblose Kristalle ab, welche aber an der Luft zu einer rotwerdenden Flüssigkeit zerflossen. — Die verdünnte wässrige Lösung des Chlorhydrats färbte Holzstoff tief gelb.

Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung entstand eine gelbe Fällung, jedoch konnten keine Krystalle erhalten werden.

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Chlorhydrat in Eisessig-Lösung und Uebersättigen mit Alkali entstand eine rote Fällung; doch ist es auch hier nicht gelungen, aus Alkohol Krystalle zu erhalten.

Ein zweiter Versuch der Einwirkung von Diazomethan auf Aethylen wurde in der Weise ausgeführt, dass durch eine ätherische Lösung von 2 gr Diazomethan ca 15 Liter Aethylen unter einem 3—4 cm hohen Quecksilberdruck möglichst langsam hindurchgeleitet wurden. — Die Ausbeute war auch hier äusserst minimal und der dem Pyrazolin eigene Siedepunkt 144° auch hier nicht erreicht worden.

Im Uebrigen stimmten die Eigenschaften mit denen des ersten Reaktionsproduktes vollkommen überein.

## Allylalkohol und Acroleïn.

Ueber das Verhalten des Allylalkohols und Acroleïns gegen Diazomethan wurden nur zwei vorläufige Versuche ausgeführt.

Allylalkohol addiert Diazomethan mit grosser Langsamkeit.

4 gr Allylalkohol hatten die molekulare Menge Diazomethan nach 2tägigem Stehen noch nicht vollkommen verbraucht. Die Aetherlösung hinterliess ein stickstoffhaltiges, wasserlösliches Oel, welches bei der Oxydation in eine in kaltem Wasser lösliche Säure übergeht.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass Pyrazolinalkohol entstanden ist, der bei der Oxydation in Pyrazolcarbonsäure übergeht.

Acroleïn nimmt Diazomethan mit grosser Begierde und Temperaturerhöhung auf.

2 gr frischdargestelltes Acroleïn wurden in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Diazomethan in Reaktion gegeben.

Ohne sofortige sichtbare Veränderung, jedoch unter Wärmeentwicklung fand Addition statt. — Nach dem Stehen über Nacht wurde von einer Probe der Aether abdestilliert; da ein gelbes Oel hinterblieb, wurde der Rest der ätherischen Lösung mit Brom oxydiert. Nach Entfernung des Aethers blieb ein gelbbraunes Oel zurück, welches auch durch Einstellen in eine Kältemischung nicht fest wurde.

Es wurde nun versucht, ein krystallisierendes Phenylhydrazon zu erhalten. Der Aldehyd wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung versetzt. Hierbei entstand zuerst ein roter Niederschlag, der aber längerem Stehen sich als ein rotbraunes schmieriges Oel an den Wandungen festsetzte.

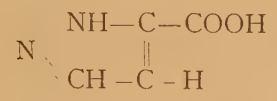
Eine andere Probe des Aldehyds wurde mit p-Nitrophenylhydrazin behandelt, ergab aber ebenfalls nur ein schmieriges Produkt.

Bei einer dritten Probe wurde versucht, mit Semicarbazid ein Condensationsprodukt zu erhalten, jedoch mit vollständig negativem Erfolg.

Leider ist es mir aus Mangel an Zeit nicht möglich gewesen, vorstehende Versuche weiter zu verfolgen.

## Pyrazol-3(5)-Carbonsäure

aus Acrylsäureester.



Bringt man Acrylsäuremethylester mit der berechneten Menge ätherischen Diazomethans zusammen, so ist nach etwa einer Stunde Addition eingetreten.

Das Additionsprodukt, Pyrazolincarbonsäureester, krystallisierte nicht, und wurde deshalb zuerst durch Brom oxydiert und dann durch kochende Salzsäure verseift.

Das Produkt erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit der von Buchner und Papendieck[1]) und später von Knorr[2]) und Macdonald durch Oxydation von 3-Methylpyrazol erhaltenen Pyrazol-3(5)-Carbonsäure.

In eine ätherische Lösung der berechneten Menge Diazomethan wurde allmählich eine ätherische Lösung von 7 gr Acrylsäuremethylester eingetragen. Unter Wärmeentwicklung und Hellerwerden der gelben Lösung fand sogleich Reaktion statt. Nach etwa 1 stündigem Stehen war die Lösung nur noch schwach gelblich und schien alles Diazomethan verbraucht zu sein; nach dem Abdestillieren des Aethers verblieb eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, welche auch nach dem Abkühlen nicht fest wurde.

---

[1]) Annalen 273, 237 und 254.

[2]) Knorr und Macdonald, Annal. 279, 231 und Ber. 27, Ref. 638.

Dieselbe wurde in ätherischer Lösung mit der theoretischen Menge Brom bei Eiswassertemperatur oxydiert.

Das in Aether unlösliche Oxydationsprodukt wurde von der überstehenden gelben ätherischen Lösung getrennt, und durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift. — Nach genügendem Eindampfen auf dem Wasserbad wurde eine braungelbe Krystallmasse erhalten, welche, mit Tierkohle gekocht und mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, vollständig weisse, seidenglänzende Krystalle lieferte.

Dieselben waren ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol etc., schwerer in kaltem Wasser, Aether, Benzol, und zeigten stark saure Reaktion.

Ihr Schmelzpunkt war 214°; die Ausbeute betrug ca. 2 gr.

0,0875 gr Substanz lieferten bei 733 Barometerstand und 23° 22,2 cm N; 0,0963 gr Substanz ergaben 0,1505 gr $CO^2$ und 0,0345 gr $H^2O$;

für die Formel: $C^4H^4O^2N^2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 42,85 | 42,62 |
| H | 3,57 | 3,98 |
| N | 25,00 | 25,07. |

## Brompyrazol-3(5)-Carbonsäure.

Bei einem Versuch zur Darstellung vorstehender Verbindung wurde ein Ueberschuss von Brom zur Oxydation angewandt. Zu dem aus 4 gr Acrylsäuremethylester[1]) dar-

[1]) Es wurden stets die Methylester angewandt, und dieselben, wenn keine spezielle Darstellungsweise angegeben wurde, in der Weise hergestellt, dass 5 Teile Säure in 10 Teilen Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1–2 Teilen conc. Schwefelsäure 3–4 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden. — Vom Reaktionsprodukt wurde der überschüssige Methylalkohol auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, bis keine Trübung mehr entstand,

gestellten Diazomethan-additionsprodukt wurde Brom in schwachem Ueberschuss zugegeben. — Unter starker Wärmeentwicklung verschwand die Farbe des Broms fast vollständig und entwichen Ströme von Bromwasserstoff.

Nach dem Abdestillieren des Aethers verblieb eine ölige Flüssigkeit, welche durch mehrstündiges Kochen mit concentrierter Salzsäure verseift wurde.

Aus der eingeengten, wässrig sauren Lösung krystallisierten feine weisse, sternförmig vereinigte Nadeln aus, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 247—248° schmolzen.

Eine qualitative Halogenprobe ergab Bromgehalt. — Die Säure hatte ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie die bromfreie Säure. — Ueber die Stellung des Broms kann nichts ausgesagt werden.

0,1240 gr Substanz ergaben 0,1160 gr $CO^2$ und 0,0185 gr $H^2O$; 0,1145 gr Substanz lieferten bei 742 mm Druck und 11° Temperatur 15,2 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^4H^3BrO^2N^2$

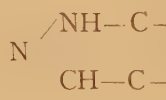
| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 25,13 | 25,51 |
| H | 1,62 | 1,65 |
| N | 15,20 | 15,45. |

und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Lösung wurde der Aether abdestilliert und der Ester in den meisten Fällen aus dem Vacuum rektifiziert.

Die Identität der so erhaltenen Ester wurde jeweils durch Verseifen einer Probe mit Salzsäure, Ausäthern und Bestimmen des Schmelzpunktes der isolierten Säure, wenn dieselbe fest ist, dargethan.

### 3(5)-Methylpyrazol-4-Carbonsäuremethylester

aus Croton- und Isocrotonester.

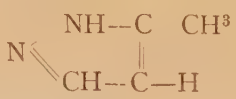


Diese Verbindung wurde erhalten durch Addition von Diazomethan sowohl an Croton- als an Isocrotonester. Die Reaktion ist nach mehrstündigem Stehen beendet. — Da das zweifellos gebildete Pyrazolinderivat nicht fest wurde, so wurde es ohne Weiteres durch Oxydation mit Brom in den krystallisierenden Methylpyrazolcarbonester verwandelt, der eine bei 220° schmelzende, noch unbekannte Säure lieferte.

Nach ihrer Entstehung kann dieselbe eine der beiden Formeln:

I. II.

haben. — Da sie bei der Destillation mit Natronkalk das bekannte 3(5)-Methylpyrazol



liefert, so kann dieselbe nur nach Formel I zusammengesetzt sein.

Die Entstehung der isomeren Säure wurde nicht beobachtet.

Die Verbindung wurde, wie gesagt, sowohl aus Croton- als aus Isocrotonsäure erhalten, und zwar bei einem sorgfältig quantitativ durchgeführten Versuch in gleicher Ausbeute.

Daraus geht hervor, dass die Verschiedenheit der beiden Crotonsäuren nur eine geometrische sein kann.

Dieser Schluss ist natürlich auch dann berechtigt, wenn die verwendete, von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogene Isocrotonsäure nicht homogen, sondern mit Crotonsäure verunreinigt war.

### Darstellung aus Crotonester.

Je 10 gr Crotonester wurden allmählich in eine berechnete Menge ätherischer Diazomethanlösung eingetragen. — Nach mehrstündigem Stehen wurde mit der molekularen Menge Brom in der bekannten Weise oxydiert.

Unter ziemlicher Erwärmung fiel eine gelblichweiseKrystallmasse aus, die nach dem Abfiltrieren des Aethers auf Thon gestrichen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die schön weissen Krystalle sind leicht löslich in heissem Wasser, Aceton, Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwer in kaltem Wasser, Aether, Ligroïn, Benzol etc.

Dieselben schmelzen bei 174—175°. Die Ausbeute betrug je 6 gr; in der Mutterlauge verblieb noch etwas ölige Substanz.

I. 0,1455 gr Substanz ergaben 0,2715 $CO^2$ und 0,0780 $H^2O$;
II. 0,1665 „ „ „ 0,3110 $CO_2$ und 0,0890 $H_2O$.

0,1423 gr Substanz lieferten bei 17,5° und 726 mm Druck 25,6 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^6H^8O^2N^2$

| | berechnet: | gefunden: I | II |
|---|---|---|---|
| C | 51,42 | 50,8 | 50,94 |
| H | 5,71 | 5,95 | 5,94 |
| N | 20,00 | 19,86 | |

### Darstellung aus Isocrotonester.

Je 5 gr Isocrotonester wurden in ätherischer Lösung einer etwas mehr als die berechnete Menge enthaltenden ätherischen Diazomethanlösung in kleinen Portionen zugegeben. Durch Temperatursteigerung der Flüssigkeit liess sich der Eintritt der Reaktion erkennen.

Nach dem Stehen über Nacht wurde die Lösung mit der berechneten Menge Brom oxydiert, und die hierdurch entstandene gelbbraune Krystallmasse nach dem Abgiessen des Aethers auf Thon gestrichen. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, zeigten sie den Schmelzpunkt 174—175°.

Die wässrige Lösung reagierte schwach sauer, die alkoholische nicht.

Die Ausbeute betrug je 5 gr. — Der Ester ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

0,2465 gr Substanz ergaben 0,4645 gr $CO^2$ und 0,1235 gr $H^2O$; 0,1900 gr Substanz lieferten bei 12° und 732 mm Druck — 32,8 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^6H^8O^2N^2$

| berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 51,42 | 51,37 |
| H | 5,71 | 5,56 |
| N | 20,00 | 19,73. |

Eine Probe des Crotonesteradditionsproduktes mit gleichviel des Isocrotonesteradditionsproduktes gemischt, gab ebenfalls den Schmelzpunkt 174—175°.

### 3(5) Methylpyrazol-4-Carbonsäure.

Das aus je 10 gr Crotonester erhaltene und mit Brom oxydierte Additionsprodukt wurde nach 1 maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol durch 3—4stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift. — Nach dem Einengen der sauren Flüssigkeit und Stehenlassen über Nacht wurden

wasserhelle Krystalldrusen erhalten. Dieselben waren chlorhaltig, schmolzen bei ca 110° unter Chlorwasserstoffentwicklung, erstarrten dann rasch wieder und schmolzen beim Weitererhitzen bei 190°.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren obigen Körpers aus reinem Wasser wurde eine Säure erhalten, welche chlorfrei war, und bei 220° u. Z. schmolz.

Vermutlich war die chlorhaltige Substanz das salzsaure Salz der Methylpyrazolcarbonsäure.

0,1435 gr der chlorfreien Säure ergaben 0,2500 gr $CO^2$ und 0,055 gr $H^2O$:

0,1625 gr Substanz lieferten bei 730 mm Barometerstand und 17° Temp. 32,4 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^5H^6N^2O^2$

| berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 47,62 | 47,51 |
| H | 4,76 | 4,26 |
| N | 22,20 | 22,21. |

### 3(5)-Methylpyrazol.

5 gr Methylpyrazolcarbonsäure wurden mit ungefähr gleichviel Natronkalk gemischt, und in kleinen Portionen [1]) der Destillation unterworfen. Es gieng eine gelbliche, ölige Flüssigkeit über von charakteristischem Geruch — Methylpyrazol.

Dieselbe wurde auf folgende Weise charakterisiert:

1. Auf Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung schied sich sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 142° zeigte.

2. Die wässrige Lösung des Methylpyrazols, mit Kupfersulfatlösung versetzt, bildete einen aus himmelblauen Prismen

[1]) In kleinen Portionen ist die Ausbeute nahezu quantitativ, während bei grösseren Mengen bedeutende Verluste entstehen.

bestehenden Niederschlag, welcher öfters aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 245—250° schmolz.

3. Das Quecksilbersalz, in salzsaurer Lösung dargestellt, zeigte den Schmelzpunkt 168; nach 1 maligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde ein amorphes Pulver erhalten, welches bei 260° noch nicht flüssig wurde.

Alle diese Reaktionen deuten darauf hin, dass das vorliegende Methylpyrazol das 3(5)-Methylpyrazol [1]) ist.

## Quantitativer Vergleich der Produkte aus Croton- und Isocrotonester.

Um der Möglichkeit zu entgehen, dass bei der Verwandlung der Crotonsäure und der Isocrotonsäure in ihre Methylester, durch Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol, oder aus ihren Silbersalzen, Umlagerung stattfinde, wurden zu diesem Zwecke die freien Säuren benutzt, und dieselben der Einwirkung von 2 Molekülen Diazomethan unterworfen.

Unter genau denselben Versuchsbedingungen wurden je 5 gr Säure mit Diazomethan in Reaktion gegeben, und zwar wurde folgendermassen verfahren: Das aus 50 ccm (theoretisch 48,8 ccm) Nitrosomethylurethan entwickelte Diazomethan wurde nach vorsichtigem Mengen der ätherischen Lösungen in 2 gleiche Teile geteilt. Beide wurden in Eiswasser gestellt.

Der eine Teil wurde nach dem Abkühlen auf 1° mit einer Lösung von 5 gr Crotonsäure in 20 ccm absolutem Aether in der Weise versetzt, dass die Temperatur der Lösung 15° nicht überstieg. Im Verlauf von 10 Minuten war alle Säurelösung eingetragen.

Die zweite Portion Diazomethanlösung wurde gleichzeitig mit 5 gr Isocrotonsäure, in 20 ccm Aether gelöst, unter genau denselben Bedingungen versetzt.

[1]) Vergl. Georg Cohn, »Pyrazolderivate«, Braunschweig, Seite 10, 11 und 376, 377.

Beide Lösungen waren blassgelb; nach dem Stehen über Nacht war die Isocrotonsäurelösung noch etwas intensiver gefärbt, als die Crotonsäurelösung.

Beide wurden dann mit je 8 gr Brom, in 5 gr Aether, oxydiert.

Die Crotonsäurelösung ergab nach dem Abgiessen des Aethers:

| | |
|---|---|
| I. Krystallisation: | 7,50 gr |
| aus der ätherischen Mutterlauge: | 0,20 gr |
| Gesamtausbeute: | 7.70 gr |

Die Isocrotonsäure ergab nach dem Abgiessen des Aethers:

| | |
|---|---|
| I. Krystallisation: | 7,50 gr |
| aus der ätherischen Mutterlauge: | 0,10 gr |
| Gesamtausbeute: | 7,60 gr |

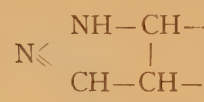
Die theoretische Ausbeute beträgt: 8,14 gr.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol wurden erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| Crotonsäureadditionsprodukt | I. Krystallisation: | 4,25 gr |
| | II. „ | 0,30 gr |
| | Reiner Ester: | 4,55 gr |
| Isocrotonsäureadditionsprodukt | I. Krystallisation: | 4,30 gr |
| | II. „ | 0,20 gr |
| | Reiner Ester: | 4,50 gr |

Der relativ grosse Verlust beim Umkrystallisieren des Esters ist auf dessen Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen zurückzuführen.

**4-Phenylpyrazolin-3(5)-Carbonsäuremetsylester**
aus Zimmtsäureester.



Auf Zimmtsäureester wirkt Diazomethan mit grosser Leichtigkeit ein; das Reaktionsprodukt, 4-Phenylpyrazolin-3(5)-Carbonsäureester krystallisiert nach 2 stündigem Stehen aus. In üblicher Weise mit Brom oxydiert, erhält man 4-Phenylpyrazolcarbonsäureester, der zur 4-Phenylpyrazol-3(5)-Carbonsäure verseift wurde. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, geht diese in das von E. Buchner[1]) und Dessauer zuerst erhaltene 4-Phenylpyrazol über, wodurch die relative Stellung des Phenyls und der Carboxylgruppe erwiesen sind.

Je 10 gr feingepulverter Zimmtsäuremethylester wurden in kleinen Portionen in eine ätherische Lösung von je reichlich 2,59 gr Diazomethan eingetragen.

Es trat sehr bald vollkommene Lösung des Esters und damit Entfärbung der Flüssigkeit ein; nach etwa 2 stündigem Stehen entstanden wohlausgebildete Krystalle, welche sich über Nacht wesentlich vermehrten. Dieselben wurden von der ätherischen Flüssigkeit getrennt, letztere stark eingeengt und nochmals zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Die vereinigten Krystalle wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert und ergaben eine Ausbeute von 11,5 gr = 92 % der Theorie.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, sehr schwer in Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135 – 136°.

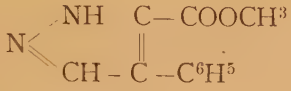
[1]) Berichte 26, 260 bezw. L. Knorr Berichte 28, 700.

0,2475 gr Substanz ergaben 0,5850 $CO^2$ und 0,1335 gr $H^2O$;
0,1480 gr Substanz lieferten bei 140° und 746 mm Druck 17,6 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^{11}H^{12}O^2N^2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 64,70 | 64,46 |
| H | 5,88 | 5,99 |
| N | 13,72 | 13,73. |

**4-Phenylpyrazol-3(5)-Carbonsäuremethylester.**



Zur Ueberführung in obigen Ester wurden 6 gr Phenylpyrazolincarbonsäureester in Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom oxydiert. Nach freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine gelbliche Krystallmasse, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren hatten die rein weissen Krystalle den constanten Schmelzpunkt 192°.

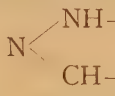
Die Ausbeute betrug 4,7 gr.

0,0920 gr Substanz lieferten bei 16° und 718 mm Druck 11,4 ccm Stickstoff;
0,1435 gr Substanz ergaben 0,3435 gr $CO^2$ und 0,0648 gr $H^2O$.

Für die Formel: $C^{11}H^{10}O^2N^2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 65,34 | 65,28 |
| H | 4,95 | 5,10 |
| N | 13,86 | 14,31. |

**4-Phenylpyrazol-3(5)-Carbonsäure.**



Zur Verseifung des oben beschriebenen Esters erwies sich Natronlauge als vorteilhafter wie Säure, da die Verseifung mit NaOH beim Erwärmen rasch von statten gieng und die Säure beim Uebersättigen der alkalischen Lösung ausfiel, während verdünnte Salpetersäure selbst nach 1 stündigem Kochen nur einen kleinen Teil verseift hatte.

Die Lösung in Natronlauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wodurch ein weisser, voluminöser Niederschlag entstand. — Mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, blieb der Schmelzpunkt der Säure schliesslich konstant bei 253—254°.

0,0730 gr Substanz ergaben 0,1700 gr $CO^2$ und 0,0280 gr $H^2O$; 0,0790 gr Substanz lieferten bei 12° und 724 mm Barometerstand 10,4 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^{10}H^8O^2N^2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 63,83 | 63,51 |
| H | 4,25 | 4,26 |
| N | 14,89 | 14,87. |

**4-Phenylpyrazol.**

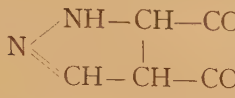
Eine Probe der obigen Säure (0,1 gr) wurde in einem engen Reagensglas im Schwefelsäurebad auf 270° erhitzt. Unter lebhafter Gasentwicklung bildete sich an den kälteren Teilen des Rohres ein Sublimat aus weissen Nadeln. Dieselben waren in Wasser unlöslich und hatten den Schmelzpunkt 228°.

E. Buchner und Dessauer[1]) geben den Schmelzpunkt des 4-Phenylpyrazols ebenfalls zu 228° an.

[1]) Berichte 26, 260 bezw. L. Knorr, l. c. 28, 700.

## Pyrazolin-4,5-Dicarbonsäuredimethylester

aus Maleïnester.



Die Addition von Diazomethan an Maleïnester vollzieht sich mit derselben Promptheit und demselben Resultat, wie an Fumarester[1]). Dies steht im Einklang mit der Beobachtung E. Buchners[2]), dass auch Diazoessigester mit Maleïnester dasselbe Additionsprodukt liefert, wie mit Fumarester, sowie mit der oben angeführten Beobachtung, dass die beiden Crotonsäuren das nämliche Produkt liefern.

Je 6 gr Maleïnester[3]) wurden in absolutem Aether gelöst, und in kleinen Portionen einer ätherischen Lösung von ca. 2 gr Diazomethan zugesetzt.

Es entstand dadurch zwar keine vollständige Entfärbung, immerhin aber war ein deutlicher Farbenumschwung ins Hellgelbe eingetreten und liess eine Temperatursteigerung um mehrere Grade erkennen, dass lebhafte Reaktion stattgefunden hatte. — Schon nach etwa 10 Minuten langem Stehen fing die Flüssigkeit an, Krystalle abzuscheiden. — Nach 12 Stunden war infolge des starken Ueberschusses von Diazomethan (2 gr statt 1,75 theoretische Menge) die Flüssigkeit immer noch gelblich, die Krystallisation aber beendet.

---

[1]) Berichte 27, 1890.

[2]) Annal. 273, 245.

[3]) Der Maleïnsäuremethylester wurde dargestellt aus maleïnsaurem Silber und Jodmethyl, unter Beigabe von etwas molekularem Silber. Derselbe wurde in fast quantitativer Ausbeute erhalten als eine farblose, bei 205° siedende ölige Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch.

Die Krystalle wurden abgesaugt und aus der ätherischen Mutterlauge nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volumen eine zweite Krystallisation erhalten.

Die vereinigten Krystalle wurden aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt war 97°.

Die Ausbeute betrug je 6 gr = 85 % der Theorie.

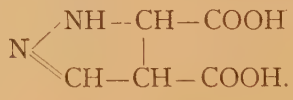
0,1810 gr Substanz ergaben 0,2990 gr $CO^2$ und 0,0920 gr $H^2O$; 0,2570 gr Substanz ergaben bei 20,6° und 738 mm Druck — 35 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^7H^{10}O^4N^2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 45,2 | 45,05 |
| H | 5,4 | 5,6 |
| N | 15,05 | 15,08. |

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn. Derselbe stimmt auch in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen mit dem von H. v. Pechmann aus Fumarester und Diazomethan erhaltenen Produkt überein.

**Pyrazolin-4,5-Dicarbonsäure.**



Zur Isolierung vorstehender Säure benutzte ich folgende, von E. Buchner angewandte Methode:

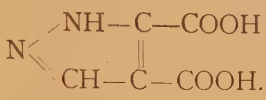
Der Ester wird in Methylalkohol gelöst, und mit methylalkoholischem Kali verseift. Das ausgeschiedene braune Kalisalz wird in kaltem Wasser gelöst, und diese Lösung mit Bleiacetat gefällt, ohne angesäuert zu werden.

Das weisse Bleisalz wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser angerührt und wieder abgesaugt, und schliesslich mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Das Filtrat wird auf dem Wasserbad etwas eingedampft und mit konzentriertem Alkohol vermischt. Alsbald scheidet sich ein gelblichweisser Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abgesaugt, und mit concentriertem Alkohol nachgewaschen wird. Geschieht letzteres nicht, so ist die Säure sehr stark hygroskopisch, was andernfalls nicht, oder nur in sehr geringem Maasse der Fall ist.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, so ziemlich unlöslich in concentriertem Alkohol, Benzol, Ligroïn, schwer löslich in Eisessig.

Leider ist es nicht gelungen, die Säure analysenrein zu erhalten; auch konnte eine genaue Schmelzpunktsbestimmung nicht gemacht werden, da sich die Säure zersetzt, ohne zu schmelzen, sobald sich die Temperatur ca. 240° nähert.

**Pyrazol-4,5-Dicarbonsäure.**



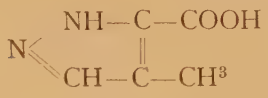
Dieselbe wurde dargestellt aus oben beschriebener Pyrazolindicarbonsäure durch Oxydation dieser mit der molekularen Menge Brom, in Chloroformlösung. Nach freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels und Umkrystallisieren des Rückstandes aus einer Mischung von 1 Teil concentrierter reiner Salpetersäure und 2 Teilen Wasser wurde eine Säure erhalten, welche nach 3–4maligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 259—260° zeigte. Dieser stimmt überein mit den Angaben von H. v. Pechmann und Eugen Seel[1]), welche diese Säure aus dem Pyrazolin-4,5-Dicarbonester durch Oxydation und nachheriges Verseifen erhalten hatten.

Namentlich zeigte sie auch das l. c. besonders hervorgehobene gallertartige Erstarren ihrer concentrierten wässrigen oder schwach sauren Lösungen.

[1]) Berichte 32, 2293 und Eug. Seel, Inaug.-Dissertation, Tüb. 1899.

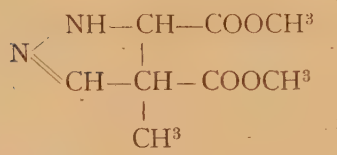
### 4?-Methylpyrazol-3(5)?-Carbonsäure

aus Citracon- resp. Mesaconester.

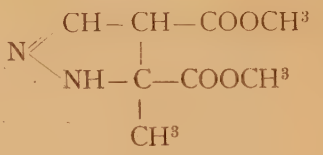


Citracon- und Mesaconester addieren Diazomethan gleich leicht und liefern den nämlichen Methylpyrazolindicarbonsäureester. Je nach der Art der Anlagerung von Diazomethan kommt diesem Ester eine der beiden folgenden Formeln zu:

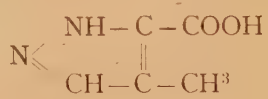
I.



II.



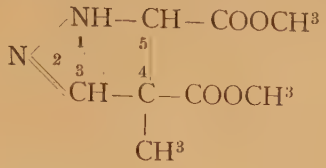
Da der Ester nicht krystallisierte, wurde mit Brom oxydiert, und das Produkt durch kochende Salzsäure verseift. Es entstand eine Methylpyrazolcarbonsäure, welche der bekannten 3(5)-Methylpyrazolcarbonsäure zwar sehr ähnlich ist, aber doch von ihr verschieden zu sein scheint, so dass sie auf Grund dieser Verschiedenheit und ihrer Entstehung als 4-Methylpyrazol-3(5)-Carbonsäure



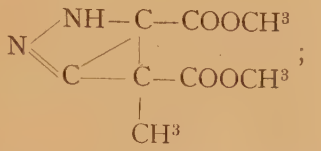
betrachtet werden muss.

Daraus folgt zweierlei: 1. Das Additionsprodukt von Citraconsäure und Mesaconsäure an Diazomethan muss die I. der obigen Formeln besitzen, d. h. das Diazomethankohlenstoffatom muss an das die Methylgruppe tragende Aethylenkohlenstoffatom der genannten Säure getreten sein.

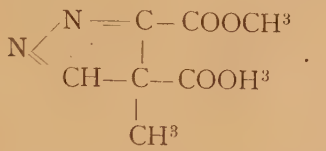
2. Eine Betrachtung der Formel des Additionsproduktes



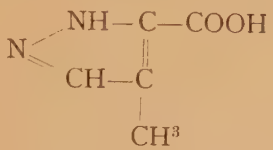
lässt erkennen, dass dasselbe auf zweierlei Weise 2 Wasserstoffe unter Bildung eines 2 basischen Säurederivates verlieren kann: a) die H-Atome 3 und 5 unter Bildung eines Isopyrazolderivates von der Formel



b) die H-Atome 1 und 5 unter Bildung von



Thatsächlich entsteht keine von diesen Verbindungen, sondern eine 1 basische Säure durch teilweise Verseifung und gleichzeitige Abspaltung der COOH-gruppe 4 und des Wasserstoffatoms 5, von der Formel:



Diese ist ein Derivat des gewöhnlichen Pyrazols, und es geht aus ihrer Bildung hervor, dass die Neigung zur Bildung von Pyrazolringen mit anderer Verteilung der doppelten Bindung sehr gering ist.

### Darstellung aus Citraconester.

In eine ätherische Lösung von je reichlich 2,6 gr Diazomethan wurden je 10 gr Citraconester, in Aether gelöst, allmählich eingetragen. Den Eintritt der Reaktion liess eine Erwärmung um mehrere Grade erkennen; nach mehrstündigem Stehen war die Flüssigkeit hellgelb geworden.

Der Aether wurde abdestilliert und hinterliess eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die auch nach 4tägigem Stehen unter Abkühlung nicht krystallisierte.

Auch die entsprechende Säure konnte nicht krystallisiert erhalten werden; deshalb wurde das aus 15 gr Citraconsäureester erhaltene Additionsprodukt in üblicher Weise in ätherischer Lösung mit Brom oxydiert und nach Entfernung des Aethers durch Kochen mit Salzsäure verseift. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade und Erkalten der sauren Flüssigkeit wurden 6 gr gelbbraune Krystalle erhalten. Letztere wurden durch Kochen mit Tierkohle und weiteres Umkrystallisieren gereinigt, und als weisse, sternförmige Prismen vom Schmelzpunkt 218—219° erhalten.

Dieser Schmelzpunkt fällt fast zusammen mit demjenigen der 3(5)-Methylpyrazol-Carbonsäure; Identität scheint mir aber deshalb ausgeschlossen, weil ein Gemisch beider Säuren wesentlich niederer (185 – 205°) schmilzt, als jede der Componenten.

0,0680 gr Substanz lieferten bei 18° und 734 mm Druck 13,6 ccm Stickstoff;

0,1812 gr Substanz ergaben 0,1415 gr $CO^2$ und 0,038 gr $H^2O$.

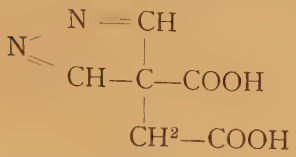
Für die Formel: $C^5H^6O^2N^2$

| berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 47,62 | 47,5 |
| H | 4,76 | 5,2 |
| N | 22,22 | 22,3. |

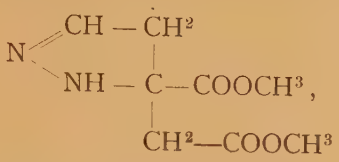
### Darstellung aus Mesaconester.

Dabei wurden genau dieselben Erscheinungen, wie oben beschrieben, beobachtet.

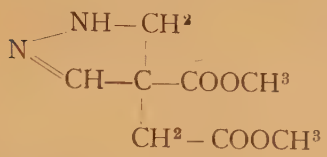
**Pyrazol-essig-Carbonsäure**
aus Itaconsäure.



Die Addition von Diazomethan an Itaconester erfolgte unter den gewöhnlichen Erscheinungen. Der entstehende Pyrazolinester:

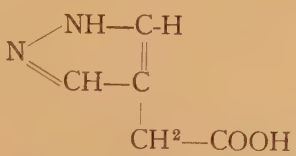


oder wahrscheinlicher



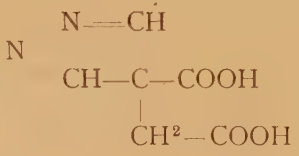
krystallisierte nicht und wurde daher in der üblichen Weise direkt in die Säure des zugehörigen Pyrazols verwandelt.

Ebensowenig, wie bei dem Additionsprodukt aus Citracon- und Mesaconsäure kann hier durch Austritt 2er Wasserstoffatome ein normales Pyrazolderivat entstehen, und es war daher zu erwarten, dass wie in dem eben erwähnten Falle, unter gleichzeitiger Kohlendioxydabspaltung die Monocarbonsäure entsteht:



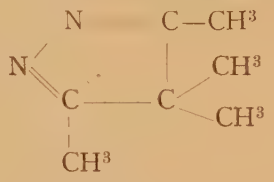
Dies war aber nicht der Fall, da eine 2basische Säure erhalten wurde, welche, wenn man von einer Diagonalbindung

absieht, von einem nach der 2ten der obigen Formeln zusammengesetzten Pyrazolinderivat abstammen muss und nur nach der Formel:



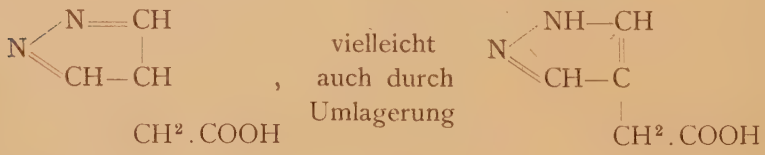
konstituiert sein kann.

Dieser Verbindung liegt somit der nämliche Kern zu Grunde, wie dem 3, 4, 4, 5-Tetramethylpyrazol



von L. Knorr und Oettinger [1]).

Bei höherer Temperatur verliert die Säure 1 Molek. $CO^2$ und geht in eine gelbe Monocarbonsäure über, welche wahrscheinlich durch Austritt der am Pyrazolkern haftenden Carboxylgruppe entstanden ist, und dann die Formel:




haben muss.

[1]) Annal. 279, 247; vergl. auch Cohn »Pyrazolderivate,« Seite 130 und 131.

In die ätherische Lösung von je 2,8 gr Diazomethan wurden allmählich je 10 gr Itaconester eingetragen. Eine Temperaturerhöhung um mehrere Grade gab zu erkennen, dass Addition stattgefunden hatte. Nach dem Stehen über Nacht wurde der Aether abdestilliert; es hinterblieb eine gelbliche Flüssigkeit. Versuche, durch weiteres Eindampfen und Abkühlen dieselbe zur Krystallisation zu bringen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. — Es wurde deshalb in ätherischer Lösung mit der molekularen Menge Brom oxydiert, wobei ein Ueberschuss von Brom und höhere Temperatur vermieden werden muss, weil sonst ein bromhaltiges Produkt entsteht. — Beim Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes fiel der grösste Teil des Reaktionsproduktes zuerst braun, dann farblos aus. — Aus dem sirupösen Verdunstungsrückstand des Filtrates konnte durch Einimpfen von Krystallen eine weitere Menge krystallisierten Produktes erhalten werden.

Die erhaltenen Krystalle waren leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Wasser, schwer in Chloroform, Ligroïn, Benzol, Aether.

Das Umkrystallisieren jedoch hatte seine Schwierigkeit, da aus allen angeführten Lösungsmitteln sich stets wieder ölige Substanz abschied. Am zweckmässigsten erwies sich eine konzentrierte Lösung in Aceton solange mit absolutem Aether zu versetzen, bis eben eine sehr geringe bleibende Trübung entstand, und dann das Ganze, gut verschlossen in die Kälte zu stellen. So entstanden gelblichweisse, warzenförmige Conglomerate vom Schmelzpunkt 116°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel war derselbe auf 143° gestiegen, ohne dass sich die gelbe Farbe der Krystalle wesentlich verändert hätte. — Einige der farblos ausgefallenen Krystalle konnten mechanisch getrennt werden; dieselben schmolzen bei 145°. —

Trotz mehrfachen weiteren Umkrystallierens ist es bisher nicht gelungen, analysenreinen Ester zu erhalten.

Durch Verseifen des Esters mit konzentr. Salzsäure und Eindampfen der sauren Lösung wurde ein brauner Krystall-

brei erhalten. Die abgesaugten Krystalle wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und wieder eingeengt. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Wasser wurden schliesslich rein weisse, bei 230° sich bräunende und bei 275° unter Zersetzung schmelzende Krystalle erhalten.

Sie lösen sich leicht in heissem Wasser, Alkohol schwer in Aether, Ligroïn, Benzol.

I. 0,1015 gr Substanz ergaben 0,1565 gr $CO^2$ und 0,1350 gr $H^2O$;
II. 0,0967 gr Substanz ergaben 0,1500 gr $CO^2$ und 0,0335 gr $H^2O$;
0,0954 gr Substanz lieferten bei 734 mm Druck und 25° — 14,4 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^6H^6O^4N^2$

| | berechnet: | gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 42,35 | 42,05 | 42,30 |
| H | 3,52 | 3,83 | 3,84 |
| N | 16,47 | 16,24. | |

Die Titration der Säure ergab, dass dieselbe 2basisch ist.

0,0525 gr Säure wurden zu 100 ccm gelöst; 20 ccm dieser Lösung enthalten 0,0105 gr Säure.

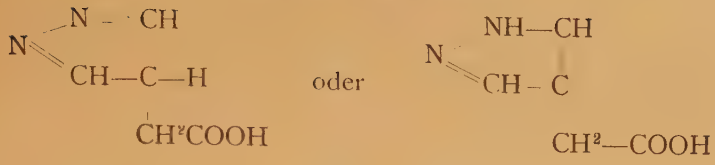
$$\frac{1 \text{ Mol. Säure}}{170} : \frac{2 \text{ Mol. KOH}}{112} = 0{,}0525 : x.$$

$x = 0{,}031649$ gr KOH = 5,65 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

100 ccm Säurelösung müssten verbrauchen 5,65 ccm $^1/_{10}$ N. KOH; 20 ccm Säurelösung also 1,130 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge.

Auf 20 ccm obiger Säurelösung wurden thatsächlich verbraucht: 1,20 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

**Pyrazol-essigsäure.**




Beim Erhitzen im Vacuum bis schliesslich auf 230° sublimierten gelblichweisse Prismen an die kälteren Teile des Gefässes, während ein schwarzbraunes flockiges Pulver am Boden verblieb.

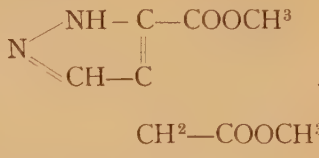
Die Krystalle wurden vorsichtig herausgenommen und aus Wasser umkrystallisiert. In heissem Wasser waren sie leicht löslich mit saurer Reaktion. Nach dem Einengen der Flüssigkeit wurde eine intensiver gelb gefärbte Krystallisation erhalten vom Schmelzpunkt 282°.

0,0597 gr Substanz lieferten bei 738 mm Druck und 22° —12,0 ccm Stickstoff.

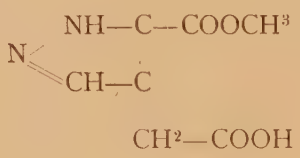
Für die Formel: $C^5H^6O^2N^2$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| N : 22,2 | 22,09. |

**Pyrazol-4?essig-5?carbonsäure-dimethylester**
aus Glutaconester.



Glutaconester entfärbt die molekulare Menge Diazomethan nach mehreren Stunden. Das Additionsprodukt krystallisiert wiederum nicht, geht aber durch Brom in den in der Ueberschrift genannten, krystallisierenden Ester über. — Beim Kochen mit Wasser wird er verseift, sowohl zu einem sauren Ester als auch zur 2 basischen Säure. — Unter Anlehnung an die von Anschütz [1]) gemachten Ausführungen über die Konstitution saurer Ester unsymmetrischer 2 basischer Säuren würde dem erhaltenen primären Ester die Formel:



zukommen.

Je 10 gr Glutaconester wurden je reichlich 2,65 gr ätherischen Diazomethans in kleinen Portionen zugesetzt. — Nach einigen Stunden war die Lösung hellgelb geworden. Nach 12 Stunden etwa wurde mit der berechneten Menge Brom in ätherischer Lösung oxydiert. Hiedurch entstand zunächst eine gelb-

[1]) Berichte 80, 2652.

braune, ölige Abscheidung, welche aber beim Einstellen des Gefässes in Eiswasser zu einer gleichgefärbten Krystallmasse erstarrte.

Nachdem der Aether abfiltriert, wurde der Krystallbrei mit wenig Wasser angerührt und nach kurzem Stehen abgesaugt. Die abfliessende Lauge war braun gefärbt, die abgesaugten Krystalle dagegen waren nur noch schwach gelblich.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhielt ich schliesslich je 6 gr weisse, sternförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 140°.

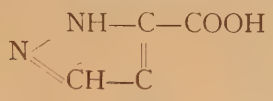
Dieselben waren leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol etc. In kalter Bicarbonatlösung waren sie sehr schwer löslich.

0,1060 gr Substanz ergaben 0,1890 gr $CO^2$ und 0,0585 gr H O;
0,1383 gr Substanz lieferten bei 5° und 719 mm Druck 17,15 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^8H^{10}O^4N^2$

| berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 48,48 | 48,62 |
| H | 5,05 | 5,51 |
| N | 14,14 | 14,34. |

**Pyrazol-4?essigester-5?-Carbonsäure.**



$CH^2$—$COOCH^3$.

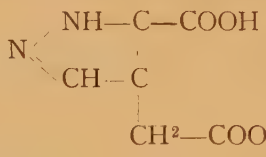
Nach längerem Kochen der wässrigen Lösung des bei 140° schmelzenden Esters krystallisierte beim Erkalten der Lösung ein Körper aus vom Schmelzpunkt 191—192°.

0,1770 gr Substanz ergaben 0,2952 gr $CO^2$ und 0,0740 gr $H^2O$;
0,1860 gr Substanz lieferten bei 735 mm Druck und 10° Temperatur 24,6 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^7H^8O^4N^2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 45,64 | 45,48 |
| H | 4,34 | 4,64 |
| N | 15,21 | 15,30. |

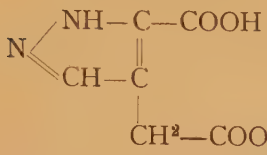
**Pyrazol-4?-essig-5?-Carbonsäure.**



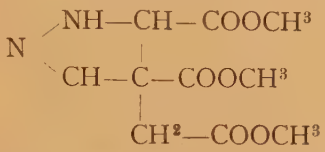
Die gelb gefärbte Mutterlauge vom sauren Ester wurde durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und nach dem Filtrieren etwas eingedampft. Beim Erkalten der Lösung schieden sich weisse, mikrokrystallinische Nädelchen aus, welche bei 185° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmolzen, welch letztere bei 230° unter Gasentwicklung klar wurde. — Nach öfterem Umkrystallisieren aus Wasser resultierten schliesslich weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 245° und saurer Reaktion. In kalter Bicarbonatlösung waren dieselben leicht unter Entwicklung von $CO^2$ löslich.

Diese scheinen reine Säure zu sein.

**Pyrazol-4?essig-5?Carbonsäure**
aus Aconitester.



Aconitester und Diazomethan vereinigen sich rasch zu



Obwohl das sirupförmige Additionsprodukt nicht analysiert wurde, kann kein Zweifel über seine Zusammensetzung herrschen, weil es durch die Oxydation und Verseifung ein dem Citraconsäureadditions-Produkt analoges Verhalten zeigt, und mit Kohlendioxydverlust in das Additionsprodukt aus Glutaconsäure, dem die in der Ueberschrift aufgezeichnete Formel zukommt, übergeht.

Je 10 gr Aconitester wurden in kleinen Portionen in etwas mehr als je 1,83 gr Diazomethan in ätherischer Lösung eingetragen. Die dabei auftretende, ziemlich starke Wärmeentwicklung wurde durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser gemässigt. Nach kurzer Zeit war die Flüssigkeit wesentlich heller geworden. Nach ca 12 stündigem Stehen wurde unmittelbar mit der berechneten Menge Brom vorsichtig und bei niederer Temperatur oxydiert, um die Bildung bromhaltiger Produkte zu vermeiden. Es schied sich bald ein dickes braunes Oel ab. Dasselbe wurde von der überstehenden ätherischen Lösung getrennt und in bekannter Weise mit konzentrierter Salzsäure verseift.

Durch Einengen der Flüssigkeit erhielt man braune Krystalle, welche jedenfalls 2 basische Säure sind. Nun wurde das noch Salzsäure haltige Rohprodukt in kochendem Alkohol gelöst, und dann mit Wasser bis zur Trübung versetzt.

Die ausgeschiedenen, weiter unten beschriebenen Krystalle erwiesen sich als der saure Aethylester der gesuchten Säure, dessen Entstehung durch die innegehaltenen Bedingungen leicht zu erklären ist.

Durch Verseifen mit Salzsäure erhielt man daraus die in der Ueberschrift erwähnte 2 basische Säure. — Sie krystallisierte aus Wasser in dünnen Blättchen vom Schmelp. 254°.

0,0965 gr Säure ergaben 14,2 ccm Stickstoff bei 21° und 734 mm Druck.

Für die Formel: $C^6H^6O^4N^2$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| N 16,47 | 16,17. |

**Saurer Aethylester.**

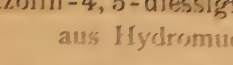
Dieser auf obige Weise erhaltene Ester wurde aus Wasser in weissen, rundlichen Krystallconglomeraten erhalten vom Schmelzpunkt 185—186°.

0,1025 gr Substanz ergaben 0,1810 gr $CO^2$ und 0,0480 gr $H^2O$; 0,1015 gr Substanz lieferten bei 735 mm Druck und 20° —13,0 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C^8H^{10}O^5N^2$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| C 48,5 | 48,16 |
| H 5,1 | 5,2 |
| N 14,4 | 14,08 |

### Pyrazolin-4, 5-diessigsäuremethylester aus Hydromuconester.



In die ätherische Lösung von mindestens 0,61 gr Diazomethan wurden 2,5 gr feingepulverter Hydromuconester [1] allmählich eingetragen, welcher sich leicht darin auflöste.

Nach ca. 10stündigem Stehen wurde der Aether abdestilliert und die konzentrierte Lösung bei Seite gestellt. — Bald entstand eine weisse, krystallinische Abscheidung.

Nach der Trennung durch Filtration wurde die Mutterlauge weiter eingedampft; zunächst bildete sich ein gelbbraunes Oel, welches aber genügend konzentriert, in Eiswasser gestellt, ebenfalls noch Krystalle abschied.

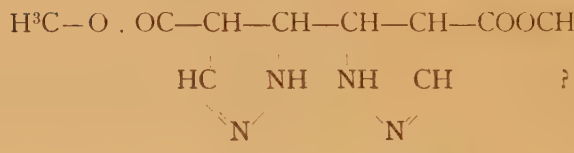
Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden weisse, in Aether, Benzol etc. leicht, in Wasser fast unlösliche Krystalle erhalten, die bei 266° unter Braunwerden und Zersetzung schmolzen.

Die Ausbeute betrug etwa 0,3 gr.

Eine quantitative Analyse der Verbindung musste wegen Mangel an Material, welches nur schwer erhältlich ist, unterbleiben. Doch konnte durch einen qualitativen Stickstoffnachweis festgestellt werden, dass Diazomethan addiert worden war.

[1] Derselbe wurde erhalten auf der Säure durch Verestern mit Schwefelsäure und Methylalkohol, als seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 158°.

**Bis-Pyrazolin-dicarbonsäuredimethylester**
aus Muconsäureester.



Bezüglich der Formel dieser Verbindung vergleiche die Ausführungen auf Seite 11 und 12.

2 Gramm Muconsäuremethylester wurden in ca 200 gr absoluten Aethers gelöst und in kleinen Portionen etwas mehr als der berechneten Menge ätherischen Diazomethans zugesetzt. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich aus der hellgelben Flüssigkeit an den Wandungen des Gefässes wasserhelle Krystallnadeln angesetzt.

Die ätherische Flüssigkeit wurde abgegossen und eingeengt; beim Erkalten krystallisierten noch ca 0,3 gr des Reaktionsproduktes aus. — Dasselbe war leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Aether, Ligroïn, kaum löslich in Wasser.

Das Umkrystallisieren geschah aus verdünntem Alkohol und zwar in der Weise, dass das Additionsprodukt in möglichst wenig konzentriertem Alkohol durch sehr gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, und der noch warmen Lösung solange Wasser zugegeben wurde, bis eben eine geringe Trübung verblieb. — Aus dieser Lösung wurden wasserhelle Krystalle erhalten, welche beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen das merkwürdige Verhalten zeigten, bei ca 80° eine deutliche Staubwolke zu entwickeln und dann erst bei 244—245° zu schmelzen.

Beim wiederholten Umkrystallisieren desselben Produktes wurde ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver erhalten, welches bei 249° schmolz, ohne die oben angeführte Verpuffungserscheinung zu zeigen. Mehrfache Versuche, aus dem weissen Pulver die zuerst erhaltenen, wasserhellen Nadeln wieder zu bekommen, waren erfolglos. — Auch war der weisse Körper leichter wasserlöslich. — Die Ausbeute betrug 1,5 gr.

0,0980 gr Substanz ergaben 0,1700 gr $CO^2$ und 0,0455 gr $H^2O$;
0,0715 gr Substanz lieferten bei 15,4° und 735 mm Druck 13,9 ccm N.

Für die Formel: $C^{10}H^{14}O^4N^4$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| C 47,24 | 47,30 |
| H 5,51 | 5,15 |
| O 22,04 | 22,00. |

Es liegt die Vermutung nahe, dass der bei 80° verpuffende Körper ein isomerer des obigen, und, dass diese Erscheinung die Folge einer Umlagerung ist.

Bei der Schwierigkeit, grössere Mengen der Muconsäure darzustellen, konnten diese Versuche nicht weiter verfolgt werden.

# Inhalts-Verzeichnis.


Seite

Allgemeines . . . . . 7
Methoden und allgemeine Resultate . . . . . 13
Pyrazolin aus Aethylen . . . . . 16
Allylalkohol und Acroleïn . . . . . 18
Pyrazol-3(5)-Carbonsäure aus Acrylsäureester . . . . . 19
Brompyrazol-3(5)-Carbonsäure . . . . . 20
3 5)-Methylpyrazol-4-Carbonsäuremethylester . . . . . 22
Darstellung aus Crotonester . . . . . 23
Darstellung aus Isocrotonester . . . . . 24
3(5)-Methylpyrazol-4-Carbonsäure . . . . . 24
3(5)-Methylpyrazol . . . . . 25
Quantitativer Vergleich der Produkte aus Croton- und Isocrotonester 26
4-Phenylpyrazolin-3(5)-Carbonsäuremethylester aus Zimmtester . . 28
4-Phenylpyrazol-3 5)-Carbonsäuremethylester . . . . . 29
4-Phenylpyrazol-3 5)-Carbonsäure . . . . . 30
4-Phenylpyrazol . . . . . 30
Pyrazolin-4, 5-Dicarbonsäuredimethylester aus Maleïnester . . . 31
Pyrazolin-4, 5-Dicarbonsäure . . . . . 32
Pyrazol-4, 5-Dicarbonsäure . . . . . 33
4?-Methylpyrazol-3(5)?-Carbonsäure aus Citracon- und Mesaconester 34
Pyrazol-essig-Carbonsäure aus Itaconsäure . . . . . 37
Pyrazol-essigsäure . . . . . 41
Pyrazol-4?-Essig-5?-Carbonsäuredimethylester aus Glutaconester . 42
Pyrazol-4?essigester-5?-Carbonsäure . . . . . 43
Pyrazol-4?-essig-5?-Carbonsäure . . . . . 44
Pyrazol-4?-essig-5?-Carbonsäure aus Aconitester . . . . . 45
Saurer Aethylester . . . . . 46
Pyrazolin-4, 5-diessigsäuremethylester aus Hydromuconester . . 47
Bis-Pyrazolin-dicarbonsäuredimethylester aus Muconester . . . . 48